

УДК 543.422.8

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ПОЧВАХ И ТВЕРДЫХ ОТХОДАХ ПЕРЕРАБОТКИ КОБАЛЬТОВОЙ РУДЫ

У.В.Ондар, О.М.Карпукова, Э.М.Бутаков, Е.А.Шитенкова, А.Н.Смагунова
Иркутский государственный университет
664033, Иркутск, Лермонтова 126

Разработана методика рентгенофлуоресцентного определения мышьяка в почвах и твердых отходах переработки кобальтовой руды. Изучена зависимость интенсивности флуоресценции As от времени измельчения проб. Содержание As определяли способом стандарта-фона, образцами сравнения служили ГСО почв, отложений, руды и их смеси. Проведены метрологические исследования методики. Оценена погрешность подготовки проб к анализу. Разработанную методику применили для оценки загрязненности мышьяком почв территории в районе комбината "Тувакобальт".

Ондар Урана Владимировна – аспирантка кафедры ФМА Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия, рентгеноспектральный анализ, экология.

Автор 8 публикаций.

Карпукова Ольга Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском государственном университете.

Область научных интересов: аналитическая химия, рентгеноспектральный анализ, экология.

Автор более 50 публикаций.

Бутаков Эдуард Михайлович – аспирант Института химии СО РАН РФ.

Область научных интересов: физические методы исследования вещества.

Автор 3 публикаций.

Шитенкова Евгения Александровна – студентка химического факультета Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: рентгеноспектральный анализ, экология.

Смагунова Антонина Никоновна – заслуженный деятель науки РФ, доктор технических наук, профессор кафедры ФМА Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: аналитическая химия, рентгеноспектральный анализ, контроль технологических процессов, метрология, экология.

Автор около 300 опубликованных работ, из них 3 монографии, 14 литературных обзоров.

Мышьяк является экотоксикантом первого класса опасности, поэтому создание экспрессных методик определения его в природных объектах является актуальной задачей аналитической химии. Исследования показали, что среднее содержание мышьяка в почвах поля, расположенного вблизи корпусов Иркутского алюминиевого завода, в 7,5 раз превышает ПДК [1]. Особенно остро вопрос о загрязнении мышьяком стоит в районе комбината "Тувакобальт" (республика Тува), где в отвальных "хвостах" переработки кобальтовой руды содержание As достигает 4 %. Для изучения загрязненности почв мышьяком необходимо было разработать методику рентгенофлуоресцентного (РФА) определения данного токсиканта в почвах и отвальных "хвостах" переработки кобальтовой руды.

Комбинат "Тувакобальт" в течение 20 лет добывал и перерабатывал кобальтово-никелевую руду с целью извлечения из нее кобальта и никеля. Его руда содержит: Co 0.25-0.8 %, Ni 0.25-0.8 %, Cu 0.2-0.4 %, Bi 0.015-0.030 %, Ag 0.05-0.2 г/т, As 2.7-3 %, S 0.5-1.2 %, Fe 5-9 % и Mn 0.01-0.05 %. Порода, вмещающая рудные компоненты, состоит из известняка (CaCO_3), доломита ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) и свободного SiO_2 .

Отвальные "хвосты" переработки руды в первые годы работы комбината поступали в неподготовленные шламохранилища (назовем их старыми отвалами). В последующие годы были построены специальные шламохранилища - карты, залитые водой. После закрытия комбината в начале 90-х годов карты были осушены (новые

отвалы). Токсичная пыль распространяется по ветру на юг в направлении с. Сайлыг (см. рисунок), нанося огромный вред окружающей природе и населению.

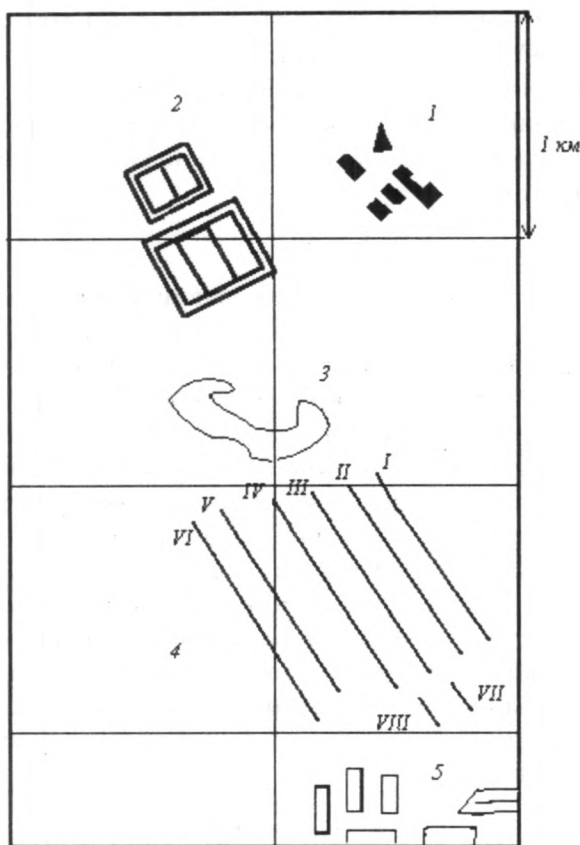


Рис. Схема местности, на которой отбирались пробы почв и отвалов: 1 - комбинат; 2 - хвостохранилища (карты); 3 - "старые отвалы"; 4 - линии отбора проб почв; 5 - с. Сайлыг

Для разработки методики рентгенофлуоресцентного определения As в почвах, старых и новых отвалах были отобраны пробы перечисленных материалов. Чтобы оценить вариации их общего химического состава, с помощью многоканального рентгеновского спектрометра СРМ-25 определяли в них содержания S, Ba, Sr, Zr и оксидов Na, Mg, Al, Si, Ti, Mn, Fe. Массовые доли определяемых компонентов рассчитывали с помощью полуэмпирических уравнений связи с использованием процедуры α -коррекции [2]. Установлены следующие диапазоны изменения содержаний компонентов в почвах (%): SiO_2 36 - 63, TiO_2 0.6 - 0.8, Al_2O_3 9 - 15, Fe_2O_3 4.2 - 8.2, MnO 0.10 - 0.23, MgO 2.0 - 3.5, CaO 2.8 - 14.3, Na_2O 0.9 - 2.3, K_2O 1.1 - 2.3, P_2O_5 0.20 - 0.67, S 0.06 - 0.22, Ba 0.05 - 0.11, Sr 0.02 - 0.10, Zr 0.018 - 0.027, п.п. 7.3 - 34.4; в пробах отвалов (%): SiO_2 35 - 49, TiO_2 0.6 - 0.8, Al_2O_3 11 - 16, Fe_2O_3 6.5 - 10.7, MnO 0.11 - 0.17, MgO 3.2 - 5.0, CaO 6.1 - 14.8, Na_2O 0.6 - 1.6, K_2O 1.1 - 1.6,

P_2O_5 0.10 - 0.31, S 0.07 - 0.15, Ba 0.06 - 0.09, Sr 0.06 - 0.10, Zr 0.015 - 0.022, п.п. 6.8 - 23.8.

Полученные данные указывали на необходимость количественной оценки взаимного влияния элементов и выбора способа его учета. Эту задачу решали с помощью теоретических интенсивностей (I_{As}^r), рассчитанных с учетом реальных условий возбуждения спектров в гомогенных образцах [3, 4]. Используя значения I_{As}^r , определяли искомые содержания As (C_{As}) по уравнениям:

$$C_{\text{As}} = a_0 + a_1 \cdot I_{\text{As}}^r, \quad (1)$$

$$C_{\text{As}} = a_0 + a_1 \cdot I_{\text{As}}^r + a_2 \cdot (I_{\text{As}}^r)^2, \quad (2)$$

$$C_{\text{As}} = a_0 + a_1 \cdot I_{\text{As}}^r + a_2 \cdot (I_{\text{As}}^r)^2 + a_3 \cdot \mu, \quad (3)$$

$$C_{\text{As}} = a_0 + a_1 \cdot I_{\text{As}}^r + a_2 \cdot (I_{\text{As}}^r)^2 + a_3 \cdot I_{\text{As}}^r \cdot \mu, \quad (4)$$

где a_0 , a_1 , a_2 и a_3 - корректирующие коэффициенты, рассчитываемые методом наименьших квадратов; μ - массовые коэффициенты поглощения пробой аналитической линии As.

Значения относительного стандартного отклонения (OCO) S_{ro} , характеризующего правильность результатов анализа указанных проб с помощью приведенных уравнений (табл. 1), показывают, что наибольшие систематические погрешности имеют место при РФА почв, отвальные "хвосты" более стабильны по составу.

Таблица 1

Выбор способа анализа проб с помощью теоретических интенсивностей

Уравнение	Значение S_{ro} , % при РФА			
	почв	старых отвалов	новых отвалов	всех трех групп
1	12,8	7,7	9,8	11,2
2	12,5	8,1	7,8	11,8
3	5,2	2,8	3,9	7,2
4	0,05	0,03	0,03	0,06

Опираясь на данные по общему химическому составу проб и сопоставляя погрешности в результатах определения As по уравнениям (1) - (4), можно сделать заключения, что взаимные влияния элементов обусловлены ослаблением пробой аналитической линии As. При этом значения μ , в какой-то степени, изменяются коррелированно с концентрацией As в пробе, поэтому погрешность результатов по уравнению (4) примерно в 100 раз меньше, чем по уравнению (3). Если учесть, что к теоретической оценке систематической составляющей погрешности добавятся погрешности, связанные с нестабильностью условий пробоподготовки и некорректностью учета фона, то использовать уравнения (1) и (2) нецелесообразно.

Если, кроме As, в пробе требуется определять макрокомпоненты, то значение C_{As} можно рассчитывать по уравнению (4), оценивая значения μ теоретически. В противном случае следует испытать возможности способа стандарта-фона.

Экспериментальная часть

Исследования по разработке методики определения As в почвах и отвалах выполняли на рентгеновском флуоресцентном спектрометре VRA-30, с рентгеновской трубкой с Rh-анодом, $V=40$ кВ, $I=40$ мА, время регистрации 40 с. В качестве аналитической использовали AsK α -линию и AsK β -линию ($\lambda_{K\alpha}=0,1177$ нм, $\lambda_{K\beta}=0,1057$ нм).

При подготовке проб к анализу материал проб сушили на воздухе, удаляли корни и остатки растений. После высушивания измельчали в фарфоровой ступке с периодическим просеиванием его через сито с диаметром ячеек 1 мм. Доизмельчение и просеивание продолжалось, пока весь материал не пройдет через сито. Далее материал доизмельчался в малогабаритной лабораторной вибрационной мельнице. Для выбора оптимальных условий доизмельчения изучали зависимость интенсивности AsK β_1 -линии (I_{As}) от времени (t) измельчения навески материала массой 3 г [4]. При этом испытывали сухое и мокрое (с добавлением 1 мл спирта) измельчение. Установили, что для обоих типов измельчения зависимость $I_{As} = f(t)$ незначима на фоне погрешности эксперимента. Тем не менее материал проб старых отвалов доизмельчали без добавления спирта в течение 3 минут, так как недоизмельченный материал плохо прессовался, несмотря на применение связующего вещества.

Излучатели готовили прессованием двухслойных таблеток на подложке из борной кислоты [5]. Из материала проб почв и новых отвалов получались качественные таблетки, а материал старых отвалов часто отслаивался от подложки, поэтому в последнем случае к навеске массой 3 г добавляли 5-7 капель 5 %-ного спиртового раствора клея БФ-6, порошок перемешивали в течение 1-2 мин и прессовали излучатель.

Оценка погрешности пробоподготовки ($S_{гр}$) с помощью планирования эксперимента по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа показала, что ОСО, характеризующее данную погрешность, незначимо для анализируемых материалов при воспроизводимости эксперимента $S_{гр}$, равной 6,5 %. Проверяли возможность использования насыпных излучателей: анализируемый материал массой 3 г помещали в кювету с дном из майларовой пленки толщиной 6 мкм.

При этом получили значение $S_{гр} = 7,7$ %; $S_{гр}$ – по-прежнему незначимо.

В основу методики определения мышьяка в почвах и отвальных “хвостах” положили способ стандарта-фона. Интенсивность фона ($I_{фр}$) измеряли на длине волны $\lambda_{ф} = 0,1009$ нм для AsK β -линии и для AsK α -линии на длине волны $\lambda_{ф} = 0,1201$ нм. Значение $I_{фр}$ использовали не только в качестве стандартизирующего параметра, но и для определения интенсивности ($I_{ф}$) фона под аналитической линией:

$$I_{ф} = k \cdot I_{фр} \quad (5)$$

где k – коэффициент, учитывающий изменение интенсивности фона с длиной волны, который определяли экспериментально с помощью фонового образца, приготовленного из $CaCO_3$ марки ч.д.а.

Для повышения чувствительности анализа оценивали возможность использования в качестве аналитической AsK α -линии, на которую налагается PbL α -линия ($\lambda_{Pb\alpha} = 0,1175$ нм). Вследствие того, что атомы свинца в значительной степени поглощают излучение AsK α -линии, нередко с ростом его содержания в пробе интенсивность (I_{AsPb}) флуоресценции на месте AsK α -линии падает, несмотря на наложение PbL α -линии, что не позволяет учитывать этот эффект традиционным способом:

$$I_{As\alpha} = I_{AsPb} - L \cdot I_{Pb\beta_1} \quad (6)$$

где $I_{Pb\beta_1}$ – интенсивность PbL β_1 -линии, излученная пробой; L – коэффициент, характеризующий вклад излучения PbL α -линии в интенсивность ($I_{As\alpha}$) AsK α -линии, определяют с помощью образцов, содержащих Pb, но не содержащих As. Для учета наложения линии Pb нами предложено вначале с помощью рассеянного образцом первичного излучения учитывать изменения поглощающей способности пробы с ростом содержания Pb, а потом вводить поправку на наложение линии свинца:

$$\eta_{As\alpha} = \eta_{AsPb} - D \cdot \eta_{Pb\beta_1} \quad (7)$$

где $\eta_{As\alpha}$ – отношение интенсивности аналитической AsK α -линии к интенсивности рентгеновского фона рядом с линией; η_{AsPb} – отношение интенсивности аналитической AsK α -линии совместно с PbL α -линией к интенсивности фона; $\eta_{Pb\beta_1}$ – отношение интенсивности PbL β_1 -линии к интенсивности фона; D – корректирующий коэффициент.

Значения коэффициента D определяли экспериментально с помощью синтетических образцов, в которых As отсутствовал, а содержание Pb изменялось в диапазоне от 0,01 до 1,00 %.

$$D = \eta_{AsPb} / \eta_{PbPb} \quad (8)$$

Среднее значение D равно 1,14.

Градуировочный график $C = f(\eta)$ строили с помощью ГСО почв и континентальных рыхлых отложений, ГСО кобальтово-никелевой руды, а также их смесей. Диапазон содержаний мышьяка в образцах сравнения составляет от 0,004 до 5,77 % (табл.2).

Таблица 2

Характеристика образцов сравнения

Шифр ГСО и синтетических смесей	Содержание As в образце сравнения C_{As} , %	Примечания
СГХМ-2	$0,004 \pm 0,001$	
СГХМ-3	$0,006 \pm 0,002$	
СДПС-3	$0,007 \pm 0,002$	
СГХМ-4	$0,8 \pm 0,1$	
СНК-2	$5,77 \pm 0,05$	
Смесь 3-1	$0,010 \pm 0,002$	СКР-1:СГХ-5 = 3:1
Смесь 2-2	$0,020 \pm 0,005$	СКР-1:СГХ-5 = 1:1
Смесь 1-10	$0,08 \pm 0,01$	СГХМ-4:СП-3 = 1:10
ОС-2	$1,92 \pm 0,02$	СНК-2:СП-3 = 1:2
ОС-3	$1,44 \pm 0,01$	ОС-1:СП-3 = 1:1

Доверительные интервалы действительного содержания As в смеси ГСО рассчитывали по закону сложения погрешностей:

$$\Delta C_{см.} = (C_1 \times \Delta_1)^2 + (C_2 \times \Delta_2)^2 \quad (9)$$

где C_1, C_2 – массовая доля в смеси соответственно первого и второго ГСО; Δ_1, Δ_2 – соответственно доверительные интервалы их аттестованных зна-

чений, т.е. погрешностью приготовления смеси пренебрегали.

Использование AsK α -линии повысило чувствительность определения, поэтому пробы с содержанием $C_{As} < 0,005$ % определяли по K α -линии, а при $C_{As} > 0,005$ % – по K β -линии. Градуировочные графики криволинейны и их аппроксимировали полиномами второй степени. При определении As в почвах с $C_{As} < 0,005$ вид уравнения следующий:

$$C_{As} = -0,001 + 0,0161\eta + 0,005\eta^2 \quad (10)$$

При этом значение ОСО, характеризующего рассев точек вокруг кривой (S_{ro}), равно 6 %. При определении As в почвах ($C_{As} > 0,005$ %), старых и новых отвалах вид градуировочной функции:

$$C_{As} = 0,008 + 0,799\eta + 0,142\eta^2 \quad (11)$$

Значение S_{ro} равно 2 %.

Воспроизводимость определения мышьяка характеризовали ОСО (S_{ro}), равным для почв 5,4 %, старых отвалов 4,5 % и новых отвалов 2,0 %. Чувствительность методики характеризовали пределом обнаружения: значение $C_{0,997}$ равно 0,001 % и 0,005 % соответственно при использовании в качестве аналитической AsK α - и AsK β -линии.

Правильность методики оценивали с помощью ГСО почв, ила, осадочных отложений и синтетических смесей, приготовленных из ГСО почвы и кобальтово-никелевой руды (табл. 3). Доверительные интервалы найденных по рентгенофлуоресцентной методике и аттестованных содержаний As перекрываются. Следовательно, результаты анализа не содержат значимых систематических погрешностей.

Таблица 3

Оценка правильности определения As рентгенофлуоресцентной методикой

Шифр ГСО и смесей	Характеристика образцов	Содержание As (C_{As}), % в ГСО и смесях	
		аттестованные	РФА
СКР-3	Почва красноземная	$0,005 \pm 0,001$	$0,0045 \pm 0,0002$
СГХ-5	Ил карбонатно-терригенный аномальный	$0,04 \pm 0,01$	$0,043 \pm 0,002$
ССК-3	Почва сероземная карбонатная	$0,006 \pm 0,001$	$0,0055 \pm 0,0003$
ОС-1 (смесь СП-3 и СНК-2)	Смесь почвы светло-каштановой прикаспийской и кобальтово-никелевой руды	$2,88 \pm 0,03$	$2,93 \pm 0,06$
ОС-4	—	$0,190 \pm 0,002$	$0,189 \pm 0,004$
СЧТ-3	Почва черноземная типичная	$0,004 \pm 0,001$	$0,0042 \pm 0,002$
УСЗ 26-99	Вольфрамово-молибденовая руда (Монголия)	$0,09 \pm 0,01$	$0,093 \pm 0,002$

Оценка загрязненности территории мышьяком

Разработанную методику применили при исследовании загрязненности мышьяком почв тер-

риторий, прилегающих к комбинату “Тувакобальт”. При этом на исследуемой территории отобрали 97 проб почв, по 41 пробе старых и новых отвалов. Из них 40 проб почв (группы I - IV) отобра-

ли по четырем параллельно расположенным линиям в низменности, примыкающей к хвостохранилищам (см. рисунок). Каждая линия отбора начиналась у границы старых отвалов и заканчивалась в 100-150 м от с. Сайлыг. Их направления совпадали с направлением "розы ветров" для данной местности. Линии отстояли друг от друга на расстоянии 100 м, точки отбора проб вдоль каждой линии отстояли друг от друга также на расстоянии 100 м. На каждой линии было отобрано по 10 проб. Две линии отбора (V-VI) были проложены по лесному массиву, и пробы отбирались аналогично, через каждые 100 м. Две группы проб (VII-VIII) отобрали в непосредственной близости от населенного пункта; их отбирали по направлению "розы ветров" через каждые 10 м. Для изучения распределения As в почвах территорий, более удаленных от комбината, отобрали 4 группы проб почв (IX-XII). Расположение этих территорий не совпадало с направлением "розы ветров" от хвостохранилищ: группа проб IX отбиралась в 5 км к северо-востоку от комбината; группа X отбиралась в 7 км к северу от хвостохранилищ (перевал Северный); группа XI отбиралась в юго-восточном направлении в 15 км от хвостохранилищ (местечко Онгача); последняя группа XII - в 30 км к северу от комбината (вблизи с. Чал-Кэжиг). Кроме того, было отобрано по 11 проб старых и новых отвалов на поверхности хвостохранилищ. Заложили по 5 шурфов на площади старых и новых отвалов, отбирая по 6 проб в каждом шурфе на глубине 0, 10, 20, 30, 40 и 50 см.

Отобранные пробы почв и отвалов были проанализированы разработанной рентгенофлуоресцентной методикой. В табл. 4 приведены диапазоны изменения содержания As (R) в пробах

почв разных групп отбора, среднее значение \bar{C} , а также рассчитанный коэффициент загрязненности ($H_c = C_{As}/C_{ПДК}$).

Обработывая полученные данные по схеме дисперсионного анализа, оценивали неравномерность распределения As по участкам исследуемой территории ($S_{гнр}$):

$$S_{гнр} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m (C_{ij} - \bar{C}_j)^2}{m-1}} / \bar{C}_j = \sqrt{S_{гнр}^2 + \frac{S_{гв}^2}{n}} \quad (12)$$

где C_{ij} - содержание As в i -й пробе j -й линии отбора; \bar{C}_j - среднее содержание As в пробах j -й линии отбора; m - число точек отбора на j -й линии; n - число независимых анализов каждой пробы.

Сравнение по F-критерию показало неоднородность дисперсии $S^2_{гнр}$ и $S^2_{гв}/n$, поэтому из соотношения (12) вычисляли $S_{гнр}$. Значения $S_{гнр}$ для почв групп I-IV изменяется в пределах 24-49% в зависимости от линии отбора проб. Сравнение по критерию Кохрена показало их однородность, поэтому определили среднюю дисперсию. Аналогично рассчитали среднюю дисперсию $S^2_{гнр}$ для линий отбора V-VI и IX-XI; для линий отбора VII-VIII дисперсии $S^2_{гнр}$ оказались неоднородными.

Полученные результаты по оценке загрязненности As почв территорий в районе комбината "Тувакобальт" показывают, что содержание As в почвах низменности, примыкающей к хвостохранилищам, и вблизи поселка превышает ПДК в 35 раз (ПДК=2 мг/кг), немного меньше содержится его в лесном массиве, степень загрязненности $H_c = 26$. В почвах территорий, удаленных до 15 км, отмечено превышение ПДК в 10 раз. В пробах почв, отобранных в 30 км от комбината, содержание As в 2-3 раза превышает ПДК. Таким образом, почвы исследуемого района (до 30 км от комбината) можно отнести к классу сильнозагрязненных.

Корреляционный анализ для проб групп I-IV выявил тенденцию уменьшения концентрации As в почве по мере удаления от хвостохранилищ для линий II и III ($r_{xy} = 0,788$ и $0,687$), а для линий отбора I и IV указанная величина r_{xy} незначима.

Результаты, полученные по оценке неравномерности распределения As в почвах исследуемой территории, показывают, что As распределен неравномерно по всем линиям отбора, особенно в низменности, расположенной между хвостохранилищами и селом Сайлыг. Для линии отбора VIII рассчитывали $S_{гнр}$, не принимая во внимание одну пробу с содержанием As, равным

Таблица 4

Результаты оценки загрязненности почв мышьяком

№ групп проб	$R=C_{\min}-C_{\max}, \%$	$\bar{C}, \%$	$S_{гнр}, \%$	H_c
I	0,005 – 0,016	0,008	38	35
II	0,005 – 0,011	0,007		
III	0,005 – 0,014	0,007		
IV	0,004 – 0,009	0,006		
V	0,005 – 0,007	0,006	11	26
VI	0,004 – 0,005	0,005		
VII	0,002 – 0,017	0,008	71	36
VIII	0,004 – 0,010	0,006	12	30
IX	0,002 – 0,004	0,002	15	10
X	0,002 – 0,003	0,002		
XI	0,002 – 0,003	0,002		

0,050 %. При удалении от хвостохранилищ мышьяк распределен более равномерно.

Результаты анализа проб старых отвалов, отобранных в шурфах, позволяют сделать вывод, что глубина этих отвалов намного больше глубины заложённых шурфов (50 см). По нескольким шурфам можно проследить тенденцию увеличения содержания As с глубиной отбора пробы в шурфе до 0,050 %, что, вероятно связано с дренированием As в низлежащие слои отвалов дождевыми

и тальными водами. Содержание As в пробах старых отвалов варьируется от 0,008 до 0,050 %, при среднем его содержании, равном 0,020 %, что превышает ПДК в 100 раз. Мышьяк в новых отвалах распределен крайне неравномерно и его содержание варьируется от 0,2 до 6,2 %. Результаты анализа проб шурфов новых отвалов показывают, что содержание мышьяка в них, за исключением одного шурфа, увеличивается примерно в 10 раз с глубиной отбора пробы в шурфе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разработка методик рентгенофлуоресцентного определения мышьяка для контроля загрязнения им природных объектов / Ондар У.В., Карпукова О.М., Апелкова Н.Ф., Смагунова А.Н. // III Всеросс. конф. по анализу объектов окружающей среды "Экоаналитика-98": Тез. докл. Краснодар, 1998. С. 356-357.
2. Gunicheva T.N., Aisueva T.S., Afonin V.P. Non Destructive X-Ray Fluorescence Analysis of Soil and Friable and Marine Sediments // X-Ray spectrometry. 1995. V.24. P.187-192.

3. Финкельштейн А.Л., Афонин В.П. Расчет интенсивности рентгеновской флуоресценции // Методы рентгеноспектрального анализа. Новосибирск: Наука, 1986. С.5-11.
4. Смагунова А.Н., Лосев Н.Ф., Ревенко А.Г. Обобщенная схема разработки методики рентгеноспектрального анализа // Заводская лаборатория. 1974. Т.40, №12. С.1461-1465.
5. Лосев Н.Ф., Смагунова А.Н. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. М.: Химия, 1982. 208 с.

* * * * *

✓ ФОТОПЛАСТИНКИ

✓ УГЛИ СПЕКТРАЛЬНЫЕ

Со склада в Екатеринбурге

ООО НПО "Аналитика и контроль"

624051, Свердловская обл., г. Заречный, ул. Мира 35, оф.104 - 110,

тел./факс (34377) 7-41-02, 3-98-15

e-mail: analitics@uralnet.ru